

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-362102

(43)Date of publication of application : 15.12.1992

(51)Int.Cl.

B22F 1/00  
H01G 9/05

(21)Application number : 03-160801

(71)Applicant : SHOWA KIYABOTSUTO SUUPAA  
METAL KK

(22)Date of filing : 06.06.1991

(72)Inventor : MIZUSAKI YUJIRO  
MATSUNO KENJIRO  
FUNAKI KENICHI

## (54) PRODUCTION OF TANTALUM POWDER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce the tantalum powder for a capacitor which has a high capacity and leaks less current by adding a specific ratio of P to the tantalum powder and treating the powder with an acid contg. HF after heat treatment at a specific temp. in a vacuum.

**CONSTITUTION:** Phosphorus (red phosphorus or yellow phosphorus, etc.) or P compd. (ammonium phosphate, etc.) equiv. to 40 to 150ppm in terms of the pure component is added to the tantalum powder. This tantalum powder is then heat treated at 1200 to 1600° C in a vacuum of about 10-4Torr and thereafter, the tantalum powder is disintegrated and adjusted to a desired grain size of about ≤60 meshes. Further, the tantalum powder is immersed in an acid contg. 3 to 10vol.% HF or an acid mixture added with H2SO4, etc., and is thereby treated. The tantalum powder contributing to an increase in the capacity of the capacitor is obtd. in this way.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-362102

(43) 公開日 平成4年(1992)12月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00	R	7803-4K		
H 0 1 G 9/05	Z	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-160801

(22) 出願日 平成3年(1991)6月6日

(71) 出願人 000186887  
昭和キヤボットスーパーメタル株式会社  
東京都港区芝公園1丁目7番24号

(72) 発明者 水崎 雄二郎  
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地  
111番地 昭和キヤボットスーパーメタル  
株式会社東長原工場内

(72) 発明者 松野 賢次郎  
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地  
111番地 昭和キヤボットスーパーメタル  
株式会社東長原工場内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタル粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 焼結する際の収縮と、それに伴う比表面積の減少を防止し、タンタルコンデンサの高容量化に寄与する。

【構成】 タンタル粉末に40～150ppm 相当のPを添加したのち、真空中で1200～1600℃で熱処理し、次いでHFを含む酸で処理する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンタル粉末に純分換算で40～150 ppm 相当のPまたはP化合物を添加したのち、真空中で1200～1600℃で熱処理し、次いでHFを含む酸で処理することを特徴とするタンタル粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属タンタル粉末の製造方法にかかわり、特に高容量で漏れ電流の少ないコンデンサ用として優れたタンタル粉末の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電解コンデンサ用の電極としてタンタル粉末が使用されている。タンタル電極はタンタル粉末を圧縮して成形体とし、該成形体を焼結したのち酸化処理して焼結体表面に誘電体皮膜を形成することによって得ている。このようなコンデンサはできるだけ大きな比容量(CV/g)が望まれる。比容量を高めるためには比表面積の大きなタンタル粉末が好ましい。

【0003】 タンタル電極は圧縮成形、焼結工程を経て作られるのでタンタル粉末には各種の粉末特性のほか電気特性が要求される。タンタル粉末は一般にフッ化タンタル酸カリウムをナトリウム還元する方法が採用されている。還元後酸洗し熱処理し、微粉末を凝集させた後、解砕して所定の粒度とし、圧縮成形体用粉末としている。その際タンタル粉末の諸特性を改善する目的で各種ドーパントを使用することが提案されている。たとえば特開昭52-14503には5～400 ppm のリン(P)を加えて比容量を高め、粉末の流動性を改善する技術が開示されている。特開昭58-71614には0.5～5000 ppm のホウ素(B)を加えて比容量を高め、漏れ電流を低下させる技術が開示されている。特開昭60-59005には20～500 ppm の硫黄(S)を添加して表面積が大きく、比容量の大きなタンタル粉末を得る技術が開示されている。

【0004】 特開昭60-149706にはPとBを同時に添加して比容量と寿命特性を改善する技術が開示されている。特開昭61-133301には炭素(C)と、窒素(N)または硫黄(S)から選ばれた少なくとも一つとを100～10,000 ppm 添加し、比容量を高め、漏れ電流を抑制する技術が開示されている。さらに、USP4,957,541には50～1000 ppm のケイ素(Si)と100～500 ppm のPを添加して比容量を高め漏れ電流を低減させる技術が開示されている。このようにタンタルにリンを添加すればコンデンサの比容量を高めることは良く知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 タンタル中にPを添加すると、高温真空中でタンタル粉末の圧縮成形体(ペレット)の焼結をする際に、添加されたPとタンタル中の

2

酸素がP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>なる化合物を作り蒸発する。この時、ペレットに付随するタンタルワイヤーは粉末よりも酸素含有量が少ないため、蒸発したP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がワイヤー上で還元され、Ta<sub>3</sub>P<sub>2</sub>の形で蒸着する。このTa<sub>3</sub>P<sub>2</sub>は誘電体皮膜形成のための陽極酸化処理の際、酸化皮膜を破壊し漏れ電流が大きくなり、コンデンサ特性を悪化させる結果を招く。特に陽極酸化温度が低いとこの傾向が顕著となるため、陽極酸化温度を80℃以上に高目に維持せねばならず、熱効率、装置材料の面で不利である。

【0006】 緻密で健全な酸化皮膜を効率良く得るためには陽極酸化温度は60℃程度を上限とするのが好ましく、この程度の陽極酸化処理温度を採用する限りはP量はせいぜい30 ppm が限度であり、P添加の効果を充分発揮できないのが実状である。Si、Bを使用した場合もSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物がタンタルワイヤー上で還元されてTaxSi<sub>y</sub>、金属B等の蒸着層となる。これらは安定な酸化膜を生じるため、漏れ電流特性に対しては全く影響を及ぼさないが、酸化皮膜の厚さを減少させるので、厚みムラにより耐電圧特性のバラツキが考えられ、製品品質上の不安定要素となっている。したがってSiやBを使用せずに、60℃以下の陽極酸化処理温度でも高い比容量でしかも低い漏れ電流特性を有するタンタルコンデンサが要求されている。本発明はこのような要求を満足できるタンタル粉末を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため本発明ではタンタル粉末に40～150 ppm 相当のPを添加したのち、真空中で1200～1600℃の温度で熱処理し、次いでHFを含む酸で処理する手段を採用した。

【0008】 本発明で使用するタンタル粉末はフッ化タンタル酸カリウムのナトリウム還元によって得られたものでよいし、インゴットを粉砕した粉末でもよい。もちろん微粉末を含んだままでよい。

【0009】 タンタル粉末に添加するPは赤リン、黄リン等の純リンであってもよいし、リン酸アンモニウム、リン酸カルシウム、リン酸水素ナトリウム等の化合物、GaP等の化合物が利用できる。添加量はエッチング後のP純分量が30 ppm 程度となるよう、純分換算で40～150 ppm 添加する。Pは微粉の凝集のための熱処理前に添加しておく。

【0010】 次いでPを添加したタンタル粉末を真空中で熱処理する。通常熱処理温度はペレットの焼結温度より50～200℃低いとされているが、本発明の場合には焼結温度と同等ないしは100℃程度低い範囲、すなわち1200～1600℃が適当であることがわかっている。焼結はタンタルの酸化を防ぐため10<sup>-4</sup>Torr程度の真空中でおこなう。

【0011】 この熱処理で微粉末の凝集及び不純物の除去が行われるわけであるが、この発明では以下の付帯効

果がある。熱処理時とペレット焼結時の間にPの除去工程が入るためにPによる熱凝集防止効果が異なる。従って、Pの除去なしに熱処理から焼結に進んだ場合と比較すると、焼結時の収縮がはるかに大きくなる。

【0012】一般的なTa粉の用法を考えると、焼結温度は少なくとも1400℃以上の一定の水準から変化させることはむづかしいとされている。見方をかえると焼結温度を一定としてみた場合、本発明によると熱処理温度を高めにすることが可能になる。このことにより、粉末の熱凝集を十分に行なうこと、不純物の除去を十分に行なうことが可能となり、Taコンデンサの電気的特性の向上が期待できる。

【0013】次に、焼結後のタンタル粉末を解砕し、60メッシュ以下の所望の粒度に調整したのち、HFを含む酸中に浸漬して処理する。HFを含む酸とはHFを3～10 vol%含む酸、または、これに  $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $HCl$ 等を加えた混酸が利用できる。エッチングは常温で適当な時間攪拌するだけでよい。エッチング処理の時間および酸の濃度は、タンタル粉末の表面積、Pの濃度によって適宜調整すればよい。エッチングによって表面部分のPが除去される結果、表面でのPの弊害は取り除かれ、漏れ電流が著しく減少すると同時に内部のPの効果によりペレット焼結時の熱収縮を抑えることができるようになる。本発明に加えてさらに熱処理後にPを添加して比容量の向上をはかること、あるいはMg等により酸素を除去する手段を併用することもある。

【0014】

\*

		原料粉 A	比較例 B	本発明例 C	従来例 D
粉末特性	比表面積 SSA ( $cm^2/g$ )	2,400	1,470	1,530	1,810
	-325 $\mu$ 微粉 (%)	70	28	33	42
	O (ppm)	1,990	2,810	2,890	2,780
	Na+K (ppm)	18	3	3	12
	P (ppm)	—	70	30	30
電気特性	比容量 CV ( $\mu F \cdot V/g$ )		18,300	18,100	17,400
	漏洩電流 LC ( $\mu A/\mu F \cdot V$ ) ( $\times 10^4$ )		13.3	1.6	5.3
	絶縁破壊電圧 BDV (V)		173	210	190
ペレット収縮率 (%)			3.3	7.2	10.0

【0018】次に、上記B～Dのタンタル粉末を圧粉成形してペレットとなし、タンタルのリード線を付して陽極を形成し、1500℃ $\times$ 30min 真空中で焼結した後、リン酸浴を用いて60℃、70Vで陽極酸化処理してコンデンサとした。このようにして得られたタンタルコンデンサにつき、焼結体の収縮率と電気特性を測定し

50

\*【作用】本発明はPを添加して焼結時の熱収縮性を改善するに際し、熱処理後のタンタル粒子表面に偏析しているP化合物をHFにより除去し、陽極酸化皮膜の破壊を防止し、もってコンデンサの比容量を向上させるものである。

【0015】

【実施例】次に実施例あげて本発明を説明する。フッ化タンタル酸カリウムをナトリウム還元して得たタンタル粉末(A)を準備した。このタンタル粉末の比表面積(SSA)は2400  $cm^2/g$ 、325メッシュ以下の微粉末の割合は70%であった。このタンタル粉末にP:70ppm 相当の $Na_3PO_4$ を添加し、均一に混合したのち $10^{-4}$ Torrの真空中で1500℃ $\times$ 1hr熱処理し、微粉末を凝集させた。凝集したタンタル粉を解砕し、篩分けし60メッシュ以下のタンタル粉末(B)を得た。

【0016】次に、このタンタル粉末(B)を $HNO_3$ :40 vol%、HF:5 vol%を含む混酸中に入れ30分間攪拌して粉末表面をエッチング処理しリンを除去した。処理後充分水洗し、乾燥して本発明のタンタル粉末(C)を得た。比較のため従来知られていたナトリウム還元して得たタンタル粉末(A)に $Na_3PO_4$ をP:30ppm 相当添加し、 $10^{-4}$ Torrの真空中で1450℃ $\times$ 1hr熱処理した後解砕整粒したタンタル粉末(D)を準備した。これらB～Dの粉末特性を測定した結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

た。これらの結果を表1に併記する。

【0019】表中収縮率とは{(焼結体密度-圧粉体密度)/圧粉体密度} $\times$ 100である。表から明らかとなり、本発明のタンタル粉末を使用した場合は、同じリンの残留量で比較すると収縮率が減少し漏れ電流が著しく小さくなり、比容量、絶縁破壊電流共良好な結果が得

5

られていることがわかる。

【0020】

【発明の効果】本発明によるタンタル粉末を使用してコ

6

ンデンサにすれば比容量の大きく、しかも漏れ電流が著しく低いコンデンサが得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 船木 健一

福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地

111番地 昭和キヤボットスーパーメタル

株式会社東長原工場内